Beiträge zur Kenntnis substituierter Styrole und Cumaranone

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Hans Berlin

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1910.

Referent: Herr Professor Dr. R. Stoermer.

Das ω-Phenoxystyrol ist zuerst von O. Kippe[1] durch trockne Destillation der α-Phenoxyzimmtsäure dargestellt worden. Nach seiner Ansicht verlief die Reaktion nur durch Kohlensäureabspaltung nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5OC\boxed{COO}H \\ \| \\ C_6H_5CH \end{array}$$

Biesenbach[2] wies nun neben der Kohlendioxydabspaltung auch die von Kohlenmonoxyd nach, wodurch noch als Nebenprodukt Phenylessigsäurephenolester ensteht. Aus der α-Phenoxyzimmtsäure muss sich zunächst ein Körper von folgender Zusammensetzung bilden

$$\begin{array}{c} C_6H_5.O.C.OH \\ \| \\ C_6H_5CH \end{array}$$

der sich dann nach der Erlenmeyer'schen Regel umlagert:

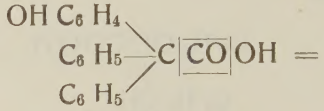
$$\begin{array}{c} C_6H_5COH \\ \| \\ C_6H_5CH \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5O.C=O \\ | \\ C_6H_5—CH_2 \end{array}$$

Man erhält so den Phenylessigsäurephenolester, der durch Verseifen, wie Biesenbach nachgewiesen, in Phenylessigsäure und Phenol zerlegt wird.

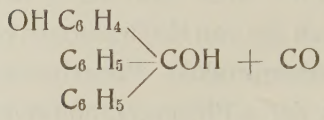
---

1) Ber. 36. 3975 (1903).
2) Ber. 38. 1958 (1905).

Die Abspaltung von Kohlenoxyd aus den α-Oxysäuren ist schon verschiedentlich beobachtet worden, so bei der Mandelsäure und der Diphenylglycolsäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. Ebenso löst sich die Oxytriphenylessigsäure, ein Kondensationsprodukt von Benzylsäure mit Phenol, in konzentrierter Schwefelsäure unter starker Kohlenoxydentwicklung. Es bildet sich dabei Oxytriphenylcarbinol.[1]

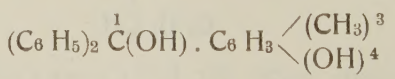


Oxytriphenylessigsäure



p-Oxytriphenylcarbinol.

Analog spaltet die o-Kresyldiphenylessigsäure Kohlenoxyd ab unter Bildung von



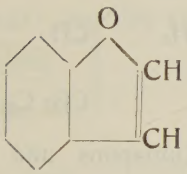
3-Methyl-4-Oxytriphenylcarbinol[2].

Auch die o-m- und p-Kresoxylzimmtsäure spaltet bei der Trockendestillation neben Kohlendioxyd Kohlenmonoxyd ab, was ich dadurch feststellte, dass ich den entweichenden Kohlensäurestrom durch eine Vorlage, die mit Palladiumchlorür beschickt war, leitete. Hierbei wurde metallisches Palladium abgeschieden.

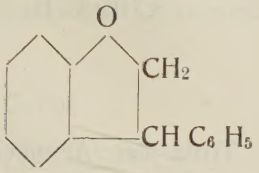
---

1) Bistrzycki u. Herbst B. 34. 3173 (1901).
2) Bistrzycki u. Zubriggen B. 36. 3558 (1903).

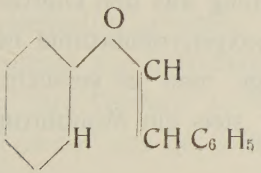
Vergleicht man die Formel des Phenoxystyrols mit der des Cumarons resp. des Phenylcumarans, so lässt sich das Phenoxystyrol als eine dem Phenylcumaran isomere Verbindung ansprechen.



Cumaron

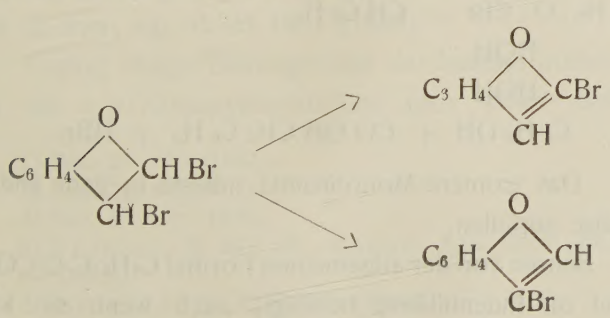


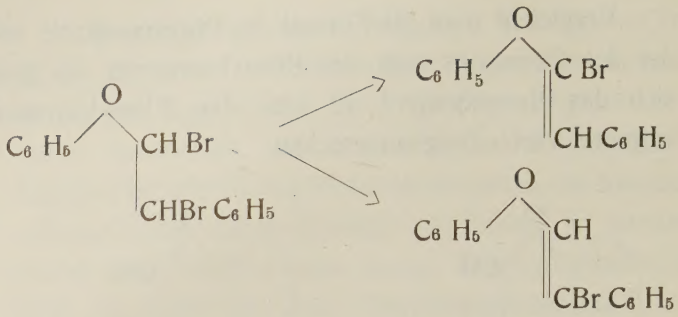
2-Phenylcumaran



ω-Phenoxystyrol

Wie das Cumarondibromid imstande ist, auf verschiedenem Wege in 2 Monobromide überzugehen, so konnte auch das aus ω-Phenoxystyrol hervorgehende Dibromid teils durch Destillation im Vakuum, teils durch die Einwirkung von alkoholischem Kali in isomere Monobromide überführbar sein





Trotz der Aehnlichkeit des Cumarons und des ω-Phenoxystyrols verhalten sie sich doch bei der Bromwasserstoffabspaltung aus den Dibromiden verschieden, denn das ω-Phenoxystyroldibromid liefert, ganz gleich auf welchem Wege man es versucht, Bromwasserstoff abzuspalten, nur stets ein Monobromid von folgender Konstitution.

$$C_6H_5\,OCBr$$
$$\|$$
$$C_6H_5\,CH$$

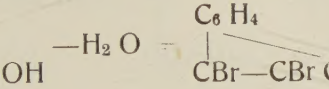
Die Stellung des Bromatoms wurde durch Aufspaltung mit alkoholischem Kali im Autoklaven bewiesen, indem durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis das ω-Phenoxystyrolmonobromid glatt in Phenol und Phenylessigsäure gespalten wurde

$$C_6H_5 . O . CBr = CH\,C_6H_5$$
$$HOH$$
$$HOH$$
$$C_6H_5\,OH + CO\,OH\,CH_2\,C_6H_5 + HBr.$$

Das isomere Monobromid müsste in ganz anderer Weise zerfallen.

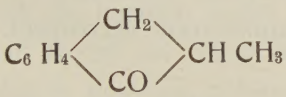
Säuren von der allgemeinen Formel C_6H_5-C-C-COOH sind zur Indenbildung befähigt, auch wenn sie keine

Seitenkette in der α-Stellung haben, sie müssen aber dann gesättigte sein und im Benzolkern einen Meta-Substituenten von bestimmtem Charakter haben. Fehlt Letzterer, so müssen sie einen α-Substituenten enthalten. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel hat z. B. Roser[1] aus der Dibromzimmtsäure das Dibromindon erhalten.



Vorher hatte schon Gräbe[2] aus der Diphenylcarbonsäure das Diphenylenketon erhalten.

Besonders geeignet zur Indenbildung scheinen die Zimmtsäuren resp. ihre Derivate zu sein. So stellten v. Miller und Rohde[3] aus der α-Methylhydrozimmtsäure das Methylhydrindon

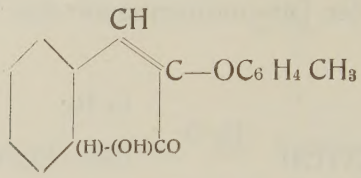


durch den Einfluss konzentrierter Schwefelsäure dar, ebenso das p-Methylhydrindon aus der p-Methylhydrozimmtsäure. Zur Indenbildung sind ferner benutzt die Diphenylbernsteinsäure[4], die p-Bromhydrozimmtsäure[5] und so fort; vgl. B. 23 1901 (1890).

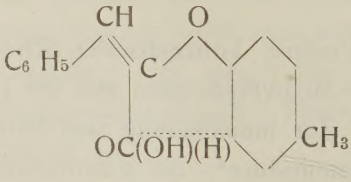
Analog obiger Bildungsweise der Indene, hoffte ich aus der α-p-Kresoxyzimmtsäure auch einen Inden-

1) Ber. 20. 1273 (1887).
2) Ber. 20. 845 (1887).
3) Ber. 23. 1887 (1890).
4) Reimer, B. XIV 802, Roser, Ann. Chem. Pharm. 247. 152 (1891).
5) Miersch, B. XXIII 1889 (1890).

abkömmling und zwar das p-Kresoxyindon zu erhalten, indem durch die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure Wasser abgespalten werden sollte. Dann musste die Reaktion im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



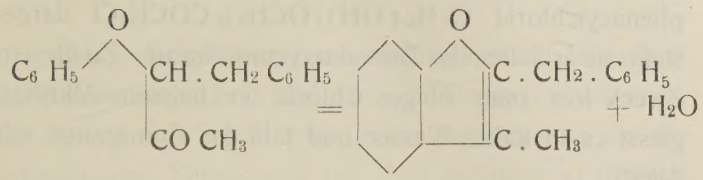
In diesem Falle müsste das Wasserstoffatom aus dem Phenylrest, die Hydroxylgruppe aus der CO OH-Gruppe entnommen sein. In Wirklichkeit verläuft die Reaktion jedoch anders. Das Hydroxyl der Carboxylgruppe tritt mit dem Wasserstoffatom der Kresoxygruppe aus, wobei ein substituiertes Cumaranon, in diesem Falle das 4-Methylbenzalcumaranon hervorgeht.

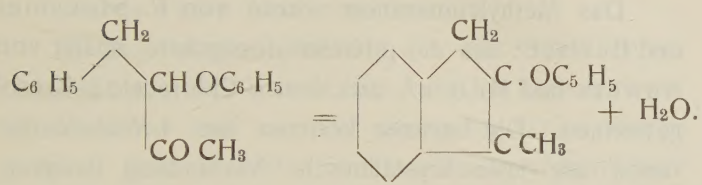


Eine Analogie zu der vorliegenden Synthese ist in der Kondensation von Benzylphenacetol (Stoermer und Wehln[1]) zu sehen, da sie offenbar gerade so verläuft und kein Inden, sondern ein Cumaronderivat ergibt.

---

1) Ber. 35. 3559 (1902).





Wie oben erwähnt, war ich durch die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure zu dem 4-Methylbenzalcumaranon gekommen, einem Körper, der schon von Auwers, jedoch auf einem ganz anderen Wege dargestellt ist. Durch das 4-Methylbenzalcumaranondibromid wies ich die Identität beider Körper nach.

Bis jetzt war es nur auf einem ziemlich umständlichen Wege möglich gewesen solche Benzylidencumaranone zu erhalten, während genannte Herstellungsart eine verhältnismässig einfache ist und auch eine gute Ausbeute liefert.

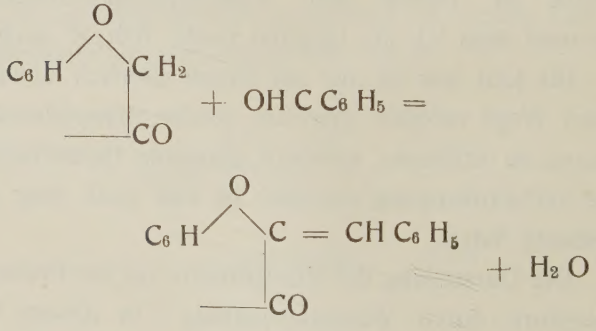
Die Darstellung des Cumaranons aus der Phenoxylessigsäure durch Wasserabspaltung (in diesem Falle mit Phosphorpentoxyd) gleicht vollkommen der Darstellung des 4-Methylbenzalcumaranons aus der α-p-Kresoxylzimmtsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, denn die α-p.-Kresoxylzimmtsäure ist ja als eine Benzalkresoxylessigsäure aufzufassen.

Das erste substituierte Cumaranon wurde von Friedländer und Schnell aus dem Dimethoxy-oxy-

phenacylchlorid $C_6H_2(OH)(OCH_3)_2COCH_2Cl$ dargestellt, sie erhielten das Dimethoxycumaranon. Zu diesem Zweck löst man obiges Chlorid in heissem Alkohol, giesst es in kaltes Wasser und fällt das Cumaranon mit Alkali.

Das Methylcumaranon wurde von R. Stoermer und Bartsch[1] aus der p-Kresoxylessigsäure, später von Auwers und Müller[2] aus dem o-Chloraceto-p-Kresol gewonnen. Die letzteren konnten das 4-Methylcumaranon als feste krystallinische Verbindung isolieren, während R. Stoermer und Bartsch es als eine hellgelbe Flüssigkeit erhalten hatten, die durch etwas p-Kresol verunreinigt war.

Gerade so wie das Cumaranon sich mit Benzaldehyd zu kondensieren vermag



so auch nach Auwers und Müller[2] das 4-Methylcumaranon, wenn eine alkoholische Lösung desselben mit frisch destilliertem Benzaldehyd unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure behandelt wird.

---

1) Ber. 33. 3175. 1900.
2) Ber. 41. 4233. 1908.

Das 4-Methylbenzalcumaranon erhielt ich, wie schon oben erwähnt, direkt aus der α-p.-Kresoxylzimmtsäure. Es gelang mir nicht ein Oxim darzustellen, da die ungesättigten Ketone sich mit Hydroxylamin wenigstens in manchen Fällen nicht umsetzen.

Zu der Cumaranonbildung aus den substituierten Zimmtsäuren durch Wasserabspaltung mit konzentrierter Schwefelsäure sind nur die parasubstituierten Säuren geeignet, denn sowohl aus der α-Phenoxylzimmtsäure wie aus der o-und m-α-Kresoxylzimmtsäure erhielt ich nicht die geringste Menge des betreffenden Cumaranons. Wohl lösten sich die Säuren mit roter Farbe in der konzentrierten Schwefelsäure, jedoch entstand niemals beim Eingiessen in Wasser ein Niederschlag, scheinbar bilden sich die entsprechenden Sulfonsäuren. Dahingegen bekam ich aus der p-Methoxyphenyl-p-Kresoxylacrylsäure

$$CH_3O—C_6H_4 . CH = \begin{matrix} C—CO\,OH \\ | \\ OC_6H_4 . CH_3 \end{matrix}$$

wiederum eine sehr gute Ausbeute an Anisal-4-Methyl-cumaranon, ein Beweis dafür, dass gerade die parasubstituierten Zimmtsäuren für die Bildung der Cumaranone geeignet sind.

Experimenteller Teil.

α-Phenoxylzimmtsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5O-\underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle CH\,C_6H_5}{C}-CO\,OH \end{array}$$

Die Phenoxylzimmtsäure wurde nach der Claisen'schen Synthese, einer Kondensation eines Esters mit einem Aldehyd in Gegenwart von metallischem Natrium zuerst von O. Kippe[1] dargestellt. Um eine bessere Ausbeute zu erhalten, wandte ich jedoch andere Mengenverhältnisse als O. Kippe an. Aus diesem Grunde sei hier noch einmal kurz auf den Verlauf der Reaktion eingegangen.

100 g Phenol wurden mit der gleichen Menge Monochloressigsäure so lange auf dem Wasserbade erwärmt bis das Gemisch geschmolzen war. Hierzu wurde alsdann so lange 40 %ige Kalilauge gefügt bis das Reaktionsprodukt zu einem dicken Brei erstarrte. Die Kaliumsalze wurden in Wasser gelöst und hieraus die Phenoxylessigsäure mit Salzsäure isoliert und esterifiziert.

Bei der Kondensation des phenoxylessigsauren Äthyls mit Benzaldehyd und metallischem Natrium wandte ich nun ungefähr ein Viertel mehr des von Biesenbach berechneten Phenoxylessigesters an, so dass auf 21,2 g Benzaldehyd und 4,6 g Natrium 45 g Ester kamen. Das Reaktionsprodukt wurde mit der erforderlichen Menge Eisessig ausgesäuert und mit Wasser verdünnt. Biesenbach hatte bei der Claisen'schen Synthese im Scheidetrichter stets drei Schichten erhalten, und zwar eine

1) Ber. 36. 3975 (1903).

vollständig klare wässerige, eine dunkelrote wässerige und eine dunkelrote aetherische Lösung. Hingegen bekam ich nur zwei Schichten, eine wässerige und eine dunkelrot gefärbte aetherische. Zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure schüttelte ich die aetherische Lösung mit Sodalösung, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte und trocknete sie mit entwässertem Natriumsulfat.

Bei der Rektifikation ging der Ester bei 210° und einem Druck von 15 mm über. Durch Verseifung dieses Esters mit methylalkoholischem Kali kam ich dann endlich zu der verlangten Säure, deren Schmelzpunkt bei 181° liegt. Die Säure kristallisiert in Form schöner weisser Nadeln. Aus 45 g Phenoxylessigester erhielt ich 20 g α-Phenoxylzimmtsäure.

ω-Phenoxystyrol.

$$C_6H_5CH = CH \cdot OC_6H_5$$

Das ω-Phenoxystyrol stellte ich genau nach den Angaben von O. Kippe dar, indem ich 20 g α-Phenoxylzimmtsäure bei 260° im Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzte. Nachdem die Kohlensäureentwicklung beendet war, was ungefähr nach zwei Stunden der Fall war, wurde der Kolbeninhalt mit alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, um den Phenylessigsäurephenylester, der sich, wie Biesenbach nachgewiesen hat, als Nebenprodukt bildet, zu entfernen, ausgeäthert und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Bei 163° und einem Druck von 15 mm geht ein farbloses stark lichtbrechendes Öl über, das sich an der Luft alsbald etwas gelb färbt.

ω-Phenoxystyrolmonobromid.

Zwecks Darstellung dieser Verbindung löste ich das ω-Phenoxystyrol in Schwefelkohlenstoff und liess darauf die berechnete Menge Brom, ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, einwirken. Schon nach längerem Stehen scheiden sich Kristalle von ω-Phenoxystyroldibromid ab. Da jedoch das Dibromid sofort wieder Bromwasserstoff abspaltet, wurde es der Destillation im Vakuum unterzogen. Bei 170° und 13 mm Druck destilliert ein farbloses Öl über, das schon in der Vorlage kristallinisch erstarrt. Das Monobromid kristallisiert aus verdüntem Alkohol in schönen Nadeln aus, die bei 60° schmelzen.

Zur genaueren Kontrolle machte ich von dem ja von Biesenbach schon dargestelltem Körper eine Brombestimmung, die dasselbe Resultat ergab.

Analyse.

0,1329 g Substanz ergaben 0,0912 g Ag Br

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{11}OBr$	
Br = 29,45 %	Br = 29,22 %

Aufspaltung des ω-Phenoxystyrolmonobromides mit alkoholischem Kali unter Druck.

Bei der Destillation des ω-Phenoxystyroldibromides konnten sich zwei Monobromide von folgender Konstitution gebildet haben.

I. $C_6H_5O \cdot CH$ ‖ C_6H_5CBr II. C_6H_5OCBr ‖ C_6H_5CH

Um nun zu beweisen, welches der beiden Monobromide entstanden war, erhitzte ich die Substanz im Autoklaven während 24 Stunden bei einer Temperatur von 200° mit der berechneten Menge alkoholischem Kali. Zu dem Versuche wandte ich 10,23 g Phenoxystyrolmonobromid an. Nach dem Erkalten im Autoklaven verdünnte ich den Inhalt mit der vierfachen Menge Wasser und ätherte die Flüssigkeit wiederholt aus. Nach dem Verdunsten des Äthers erhielt ich ein dunkel gefärbtes, unangenehm buttersäureartig riechendes Öl, das ich jedoch der geringen Menge wegen nicht weiter untersuchen konnte.

Alsdann neutralisierte ich die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure, wobei sich Phenol ausschied, das ich ebenfalls durch wiederholtes Ausäthern von der wässerigen Flüssigkeit trennte.

Die Flüssigkeit, die nunmehr auch von dem Phenol getrennt war, säuerte ich mit Salzsäure an und dampfte sie auf dem Wasserbade bis zu ungefähr einem Drittel ihres Volumens ein. Bei dem Erkalten begann schon eine deutliche Kristallabscheidung; ich ätherte darum die Lösung aus und bekam bei dem Verdunsten des Äthers eine grosse Menge Kristalle, die den charakteristischen Geruch der Phenylessigsäure hatten.

Nach mehrfachem Umkristallisieren zeigte die Säure einen Schmelzpunkt von 76,5°.

Somit ist nachgewiesen, dass ich bei der Destillation im Vacuum ein Monobromid von folgender Formel erhalten hatte.

$$C_6H_5OCBr$$
$$\|$$
$$C_6H_5CH$$

Durch die Aufspaltung im Autoklaven war das Monobromid in folgender Weise zerlegt worden.

$$C_6H_5O.CBr = CH.C_6H_5$$
$$HOH$$
$$HOH$$
$$C_6H_5OH + CO\,OH.CH_2.C_6H_5 + HBr.$$

Es hatte sich also Phenol und Phenylessigsäure gebildet. Der Versuch verlief fast quantitativ.

Angewandt 10,23 g ω-Phenoxystyrolmonobromid.

Berechnet:		Gefunden:
6,05 g	Phenylessigsäure	5,37 g
4,18 g	Phenol	3,14 g
unbestimmbares	Öl	1,22 g

Versuch zur Darstellung des β-ω-Phenoxystyrolmonobromides.

Um das β-ω-Phenoxystyrolmonobromid aus dem Dibromid zu erhalten, verfuhr ich genau so wie bei der Darstellung des Cumaronmonobromides, indem ich es mit alkoholischem Kali behandelte. In der Kälte liess

sich keine Abscheidung von Bromkalium wahrnehmen. Erst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade trat eine Reaktion ein.

Die stark mit Wasser verdünnte Lösung ätherte ich aus, trocknete die ätherische Lösung und erhielt bei der Destillation, bei einem Druck von 15 mm und einer Temperatur von 172°, ein farbloses Öl, das jedoch ebenfalls schon in der Vorlage kristallinisch erstarrte. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, zeigte dieses Monobromid denselben Schmelzpunkt 60°.

Eine Mischprobe mit dem durch fraktionierte Destillation erhaltenen Monobromide ergab kein Sinken des Schmelzpunktes. Somit ist erwiesen, dass sich aus den substituierten Styroldibromiden trotz der verschiedenen Darstellung nur ein Monobromid und zwar das α-Monobromid bildet.

p-Kresoxylessigsäure.

Die p-Kresoxylessigsäure stellte ich analog der Phenoxylessigsäure aus p-Kresol, Monochloressigsäure und Ätzkali dar, diese zeigte aus verdünntem Alkohol umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 135°.

ω p-Kresoxystyrol.

Das ω-p-Kresoxystyrol erhielt ich aus der α-p-Kresoxylzimmtsäure, die ebenfalls schon von Biesenbach nach der Claisen'schen Synthese aus dem p-Kresoxylessigester durch Kondensation mit Benzaldehyd und Natrium und durch Verseifen des erhaltenen α-p-Kres-

oxylzimmtsäureester dargestellt ist. Die Säure schmilzt bei 160°.

20 g dieser Säure wurden im Kohlensäurestrom und zwar im luftverdünnten Raum zwei Stunden in einem Fraktionierkolben auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Öl mit Wasser verdünnt, vorher noch mit alkoholischem Kali genau wie bei der Darstellung des ω-Phenoxystyrols behandelt und dann ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung wurde nach dem Verdunsten des Äthers im Vacuum destilliert.

Bei 190° und 16 mm Druck ging eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit über, in der sich jedoch nach einiger Zeit Kristalle abschieden, deren Konstitution noch nicht bestimmt ist.

ω-p-Kresoxystyroldibromid resp. monobromid.

Nachdem das ω-p-Kresoxystyrol längere Zeit in einer Kältemischung gestanden hatte, um den festen Körper darin sich quantitativ ausscheiden zu lassen, wurden 10 g von dem Öl in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der berechneten Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, behandelt. Das ω-p-Kresoxylstyroldibromid liess sich ebenfalls nicht isolieren, da sofort Bromwasserstoff abgespalten wurde. Aus diesem Grunde liess ich den Schwefelkohlenstoff verdunsten und destillierte dann das Öl, das zurückblieb, und schmutzig braun gefärbt war, mit Wasserdampf. Schon im Kühler schieden sich schöne Kristalle ab. Nachdem alles überdestilliert war, filtrierte ich den festen Körper ab, kristallisierte ihn aus Alkohol, der

mit Wasser verdünnt war um und bekam so seidenglänzende Nadeln, die den konstanten Schmelzpunkt von 64° zeigten. Ein isomeres ω-p-Kresoxystyrolmonobromid zu erhalten, gelang mir nicht. Um die Konstitution des Nebenproduktes, der Kristalle, die sich aus dem ω-p-Kresoxystyrol ausgeschieden hatten, nachzuweisen, liess ich darauf Bromwasserstoff einwirken, ich bekam ölige Produkte, deren Analysen jedoch keinen Aufschluss ergaben.

Analyse.

Brombestimmung des ω-p-Kresoxystyrolmonobromides.

0,1489 g Substanz ergaben 0,0961 AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{13}OBr$.	
Br: 27,67%	27,46%.

α-p-Kresoxyhydrozimmtsäure.

Wie die meisten ungesättigten Säuren Wasserstoff addieren, um in gesättigte Verbindungen überzugehen, lässt sich auch die p-Kresoxyzimmtsäure in die p-Kresoxyhydrozimmtsäure überführen.

$$C_6H_5—CH_2—\underset{\displaystyle OC_6H_4CH_3}{\underset{|}{CH}}—CO\,OH$$

10 g der α-p-Kresoxyzimmtsäure wurden in wenig Alkali gelöst und mit Wasser stark verdünnt; zur Hydrierung verwandte ich ungefähr 200 g 3%iges Natriumamalgam. Nachdem die Wasserstoffentwicklung beendet war, erwärmte ich noch einige Zeit auf dem

Wasserbade, ätherte nach dem Erkalten aus, nachdem die Säure vorher mit verdünnter Salzsäure isoliert war. Nach dem Verdunsten des Äthers erhielt ich zunächst ein Öl, das aber nach längerem Stehen kristallinisch erstarrte. Die Säure bildet weisse kleine Nadeln, die bei 63° schmelzen. In Alkohol, Äther und Benzol löst sie sich leicht, während sie im heissen Wasser nur schwer löslich ist.

Analyse.

0,2511 g Substanz ergaben 0,6891 g Kohlensäure und 0,1389 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{16}O_3$	
C: 75,00%	74,88%
H: 6,25 „	6,10 „ .

α-p-Kresoxylhydrozimmtsäurechlorid.

Die Kresoxylhydrozimmtsäure löste ich zwecks Darstellung dieser Verbindung in wenig Benzol und liess hierauf die berechnete Menge Phosphorpentachlorid einwirken. Nachdem die Salzsäureentwicklung beendet war, destillierte ich erst bei gewöhnlichem Druck bis etwa 160°, um das Phosphoroxychlorid usw. erst von dem Säurechlorid zu trennen. Im Vakuum ging alsdann bei 180° und 15 mm Druck eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über. Die Analyse bewies das Vorhandensein des verlangten Körpers.

Analyse.

0,0912 g Substanz ergaben 0,0045 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}O_2Cl$	
Cl: 12,93%	Cl: 12,22%.

Einwirkung von α-p-Kresoxyhydrozimmtsäurechlorid auf Benzol.

Wie Stoermer und Atenstedt[1] aus dem Phenoxyacetylchlorid nach der Friedel-Craft'schen Synthese das Cumaranon erhalten haben, indem sie das Chlorid in wenig Benzol lösten und mit der berechneten Menge Aluminiumchlorid versetzten, wobei unter Kühlung die Salzsäuredämpfe durch Evacuieren entfernt wurden, hoffte auch ich, so zu dem entsprechenden Cumaranon zu kommen. Dem zufolge verfuhr ich genau nach den obigen Angaben. Nachdem das Aluminiumchlorid in Lösung gegangen war, wurde das Reaktionsprodukt in eiskaltes Wasser gegossen, mit Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung schüttelte ich so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte und trocknete sie mit entwässertem Natriumsulfat. Bei der Destillation im Vacuum ging bei 130—163° und einem Druck von 15 mm ein braun gefärbtes Öl über, das sich auf keine Weise kristallinisch erhalten liess. Ein Oxim davon darzustellen gelang mir nicht.

o-Kresoxyzimmtsaures Äthyl.

Diesen Ester erhielt ich durch Kondensation von 42 g o-kresoxyessigsaurem Äthyl, einer Flüssigkeit, die

1) Ber. 35. 3562 (1902).

bei 140° und 17 mm Druck destilliert, mit 21 g Benzaldehyd in Gegenwart von 4,6 g metallischem Natrium. Auf die Einzelheiten der Darstellung bin ich schon bei der Beschreibung des Phenoxylzimmtsäureesters eingegangen. Der o-Kresoxylzimmtsäureester destilliert bei 218° und 15 mm Druck als ein dickes Öl über, das in einer Kältemischung kristallinisch erstarrt. Aus verdünntem Alkohol erhält man schöne Kristalle, die bei 93° schmelzen.

Ich hatte 21 g kresoxyzimmtsaures Äthyl erhalten.

Analyse.

0,1419 g Substanz ergaben 0,3986 g Kohlensäure und 0,0851 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{18}O_3$	
C: 76,59%	C: 76,53%
H: 6,38 „	H: 6,66 „

ω-o-Kresoxystyrol.

Durch Verseifen des o-Kresoxylzimmtsäureesters mit methylalkoholischem Kali und Fällen mit Salzsäure erhielt ich die o-Kresoxylzimmtsäure, die in Prismen kristallisiert und bei 168° schmilzt. 20 g dieser Säure wurden der Trockendestillation bei 200° im Vacuum unterzogen. Im übrigen verfuhr ich wie bei der Darstellung des ω-p-Kresoxystyrols. Auch hier jedoch konnte ich die Abscheidung von Kohlenoxyd durch Palladiumchlorür nachweisen. Bei der Destillation im Vakuum erhielt ich bei 178° und 18 mm ein gelbliches Öl, das jedoch vollkommen rein war. Bei der o-Ver-

bindung bildet sich das Nebenprodukt, das ja bei der p-Verbindung nach längerer Zeit auskristallisierte, nicht.

Analyse.

0,2409 g Substanz ergaben 0,7549 g Kohlensäure und 0,1432 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{14}O$	
C: 85,71%	C: 85,46%
H: 6,66 „	H: 6,61 „

ω-o-Kresoxystyrolmonobromid.

Infolge der Unbeständigkeit des ω-o-Kresoxystyroldibromides stellte ich aus diesem sofort das Monobromid dar. Das ω-o-Kresoxystyrolmonobromid schmilzt bei 51°.

Analyse.

0,1270 g Substanz ergaben 0,0822 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{13}OBr$	
Br: 27,67%	Br: 27,54%

m-Kresoxylzimmtsäureester.

Das m-Kresoxylzimmtsäure-Äthyl, dargestellt aus dem m-Kresoxylessigester nach der Claisen'schen Synthese ist ein etwas gelb gefärbtes Öl, das bei 235°-245° und 16 mm Druck überdestilliert.

Analyse.

0,2112 g Substanz ergaben 0,5929 g Kohlensäure und 0,1300 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{18}O_3$	
C: 76,59%	C: 76,55%
H: 6,38 „	H: 6,83 „

ω-m-Kresoxystyrol.

Durch Verseifen des oben erhaltenen Esters erhielt ich die m-Kresoxylzimmtsäure Smp. 155°, aus ihr wiederum durch Trockendestillation das ω-m-Kresoxystyrol. Ich verfuhr genau wie bei der Darstellung der übrigen Styrole. Die Kohlensäureentwicklung dauerte ungefähr, wenn man zu der Destillation 15 g Säure verwendet und bei 220° im luftverdünnten Raum destilliert, 1 Stunde. Das Reaktionsprodukt wurde mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt, nach dem Erkalten mit viel Wasser versetzt, ausgeäthert und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Bei 196° und 15 mm Druck destilliert ein gelbes Öl über. Auch hier habe ich eine Kohlenoxydabspaltung beobachten können.

Analyse.

0,2120 g Substanz ergaben 0,6653 g Kohlensäure und 0,1255 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{14}O$	
C: 85,71%	C: 85,56%
H: 6,66 „	H: 6,57 „

ω-m-Kresoxystyrolmonobromid.

Diesen Körper erhielt ich analog den anderen Monobromiden, er schmilzt bei 59°.

Analyse.

0,1451 g Substanz ergaben 0,0937 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{13}OBr$	
Br: 27,67%	Br: 27,47%

β-Naphtoxylzimmtsäureäthylester.

$$C_6H_5CH = C(O.C_{10}H_7)-COO.C_2H_5$$

Bei der Kondensation des β-Naphtoxylessigester, der bei 48°-49° schmilzt, mit Benzaldehyd und Natrium erhielt ich leider nur ganz geringe Ausbeute, was vielleicht darin seinen Grund hat, dass bei der Kondensation das Molekulargewicht des β-Naphtozylessigesters ein zu grosses ist und demzufolge das Molekül gespalten wird. Bei der Destillation im Vacuum ging der grösste Teil bei 160°—180° über. Der Vorlauf bestand aus reinem β-Naphtol und geringen Mengen β-Naphtoxylessigester. Bei 240° und einen Druck von 15 mm destilliert ein farbloses Öl über, das in der Vorlage erstarrt. Dies erwies sich als β-Naphtoxylzimmtsäureäthylester. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in schönen derben Kristallen, die bei 95°—98° schmelzen.

Analyse.

0,1974 g Substanz ergaben 0,5730 g Co_2 und 0,1003 g Wasser.

Berechnet:		Gefunden:
	für $C_{21}H_{18}O_3$	
C: 79,25%		C: 79,13%
H: 5,66 „		H: 5,64 „

β-Naphtoxylzimmtsäure.

Diese Säure kristallisiert in kleinen Nadeln, ist in Alkohol, Äther, Benzol löslich, Smp. 214°.

Analyse.

0,1214 g Substanz ergaben 0,3481 g Kohlensäure und 0,0501 g Wasser.

Berechnet:		Gefunden:
	für $C_{19}H_{14}O_3$	
C: 78,62%		C: 78,19%
H: 4,83 „		H: 4,58 „

p-Methoxyphenyl-p-Kresoxyacrylsäure-Äthylester.

$$CH_3O.C_6H_4CH = \begin{matrix} C—CO\,OC_2H_5 \\ | \\ OC_6H_4CH_3 \end{matrix}$$

Während ich bisher den p-Kresoxylessigester mit Benzaldehyd kondensiert hatte, wandte ich in diesem Falle Anisaldehyd an. Ich bekam sehr gute Ausbeute an Ester, der jedoch ölig blieb. Bei einem Druck von 15 mm destilliert er bei 235°—245° über.

Analyse.

0,2413 g Substanz ergaben 0,6465 g Kohlensäure und 0,1387 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{20}O_4$	
C: 73,08%	C: 73,06%
H: 6,41 „	H: 6,38 „

p-Methoxyphenyl-p-Kresoxyacrylsäure.

Diese Säure schmilzt bei 159° und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln.

Analyse.

0,1741 g Substanz ergaben 0,4577 g Kohlensäure und 0,0880 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{16}O_4$	
C: 71,83%	C: 71,68%
H: 5,63 „	H: 5,61 „

4-Methylbenzalcumaranon.

Auf die Entstehungsweise dieser Verbindung habe ich in der Einleitung hingewiesen, so dass ich hier nur noch die Darstellung zu erwähnen brauche. Nachdem ich Schwefelsäure in verschiedener Konzentration zur Wasserabspaltung angewandt hatte, erhielt ich die beste Ausbeute bei einer 80 %igen Schwefelsäure. 100 g von dieser Schwefelsäure wurden auf 120° erhitzt und 20 g α-p-Kresoxylzimmtsäure in die Schwefelsäure hineingeschüttet. Die p-Kresoxylzimmtsäure löste sich mit roter Farbe auf. Nachdem nach ungefähr 2 bis 3 Minuten die Reaktion beendet war, was sich daran zu erkennen gab, dass die Lösung nicht mehr aufbrauste,

goss ich das Reaktionsprodukt in viel eiskaltes Wasser. Schon nach kurzer Zeit begann sich ein flockiger Niederschlag abzuscheiden, der abfiltriert wurde. Zur Vermehrung der Ausbeute salzte ich nochmals die Lösung aus. Der Niederschlag wurde nunmehr in Alkohol gelöst und längere Zeit auf dem Wasserbade mit Tierkohle erhitzt. Nach dem Abfiltrieren begann das 4-Methylbenzalcumaranon in schönen Nadeln auszukristallisieren, die gelb gefärbt sind und sich in Alkali nicht lösen. Da man Gefahr läuft, stets etwas unveränderte Säure mit zurückzuerhalten, so empfiehlt es sich den Niederschlag von der Lösung durch Ausäthern zu trennen, und die ätherische Lösung so lange mit kohlensaurem Natrium zu behandeln, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Beim Verdunsten des Äthers kristallisiert das 4-Methylbenzalcumaranon ebenfalls in schönen gelben Nadeln, die bei 119° schmelzen.

Analyse.

0,1359 g Substanz ergaben 0,4052 g Kohlensäure 0,0619 g Wasser.

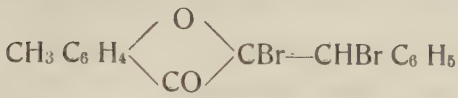
Berechnet:		Gefunden:
	für $C_{16}H_{12}O_2$	
C: 81,35%		C: 81,31%
H: 5,08 „		H: 5,05 „

Molekulargewichtsbestimmung.

Dieselbe wurde durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ausgeführt. 0,6938 g Substanz ergaben in 20 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,71°.

Berechnet 236%. Gefunden 242,9%.

4-Methylbenzalcumaranondibromid.



Zur weiteren Kennzeichnung des 4-Methylbenzalcumaranons stellte ich das Dibromid dar, indem ich ein Gramm des Cumaranons in Schwefelkohlenstoff löste und in der Kälte mit der berechneten Menge Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, behandelte. Nach einigem Stehen begann sich das Dibromid schon abzuscheiden. Ich liess den Schwefelkohlenstoff langsam verdunsten und kristallisierte den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Mein Dibromid zeigte, ebenso wie das von Auwers[1] dargestellte, einen Schmelzpunkt bei 158°. Somit ist bewiesen, dass ich durch die Einwirkung 80%iger Schwefelsäure auf die p-Kresoxylzimmtsäure dasselbe substituierte Cumaranon erhalten habe wie Auwers auf einem etwas umständlicheren Wege.

Versuche zur Darstellung des 4-Methylbenzalcumaranons und anderer Derivate des 4-Methylbenzalcumaranons.

Um das Oxim des 4-Methylbenzalcumaranons zu erhalten, löste ich das 4-Methylbenzalcumaranon in wenig Alkohol, fügte die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin hinzu, das ich in wenig Wasser gelöst hatte und versetzte die Lösung noch mit Alkali. Nach

1) Ber. 31. 4233 (1908).

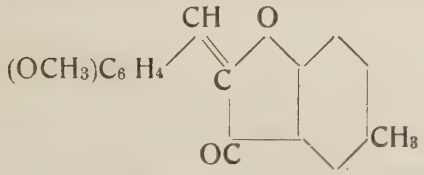
mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade liess sich durch Zusatz von Salzsäure kein Oxim nachweisen. Das 4-Methylbenzalcumaranon vermag sich also mit Hydroxylamin nicht umzusetzen. Auch andere ungesättigte Ketone bilden häufig keine Oxime.

Ebenso gelang mir die Reduktion des 4-Methylbenzalcumaranons zu einem 4-Methyl-1-benzylcumaranon nicht, trotz verschiedener Versuche in dieser Richtung. So wirkte Natriumamalgam von verschiedener Konzentration, ich wandte 2%, 4% und 8% Natriumamalgam an, in alkoholischer schwach essigsaurer Lösung, nicht ein, ebenso nicht Zink und Eisessig. In letzterem Falle bekam ich einen Körper, der bei 112° schmolz und trotz mehrfachen Umkristallisierens nicht in eine höher schmelzende Verbindung überging. Eine Reduktion war anscheinend nicht erfolgt; dieser Körper vermag kein Oxim zu bilden. Die Annahme, dass das Keton durch die Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs, bis zu einem sekundären Alkohol reduziert sein könne, bestätigte sich nicht, denn durch die Einwirkung von Acetylchlorid erhielt ich keinen, Ester.

Bromwasserstoff addiert das 4-Methylbenzalcumaranon nicht. Schliesslich versuchte ich durch nascierenden Wasserstoff das Brom bei dem 4-Methylbenzalcumaranondibromid zu ersetzen, um so zu einer gesättigten Verbindung zu kommen, indem ich das Dibromid in Eisessig löste und mit granuliertem Zink, das mit Kupfersulfatlösung etwas angeätzt war, versetzte; aber stets erhielt ich mein Ausgangsmaterial zurück.

Trocknes Chromsäureanhydrid wirkt auch auf das 4-Methylbenzalcumaranon, das in Eisessig gelöst war, nicht ein.

Anisalmethylcumaranon.



Analog dem 4-Methylbenzalcumaranon lässt sich das Anisalmethylcumaranon darstellen; die Reaktion verläuft genau so. Auch hier bekommt man eine verhältnismässig gute Ausbeute an Cumaranon. Nach mehrfachem Umkristallisieren bekam ich schöne gelbe Nadeln, die jedoch intensiver gefärbt sind als die Kristalle des 4-Methylbenzalcumaranons. Der Schmelzpunkt liegt bei 154°.

Analyse.

0,1894 g Substanz ergaben 0,5313 g Kohlensäure und 0,1157 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{14}O_3$	
C: 76,69%	C: 76,51%
H: 6,86 „	H: 6,78 „

Anisalmethylcumaranondibromid

Das Dibromid des Anisalmethylcumaranons schmilzt bei 163°.

Analyse.

0,1012 g Substanz ergaben 0,0885 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{14}O_3Br_2$	
Br: 37,55 %	Br: 37,21 %.

Ein Oxim vermag auch dieses Cumaranon nicht zu bilden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Michaelis, insbesondere Herrn Professor Dr. R. Stoermer, für die freundliche Beratung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich wurde am 23. Februar 1885 zu Magdeburg als Sohn des Chemikers Ernst Berlin und Frau Helene, geb. Schrodt, geboren, besuchte das Realgymnasium zu Magdeburg, studierte 1903—1906 an der technischen Hochschule zu Braunschweig Chemie und bezog Ostern 1906 die Universität Rostock. Am 14. März 1910 bestand ich die Promotionsprüfung.